

ГАЛИУЛЛИН АЙДАР ФАРИДОВИЧ

**СИНТЕЗ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ С ПОМОЩЬЮ
НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Зенитова Любовь Андреевна

Официальные оппоненты: Косточко Анатолий Владимирович,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химической технологии
высокомолекулярных соединений Казанского
национального исследовательского
технологического университета, г. Казань.

Решетников Станислав Михайлович,
профессор, доктор технических наук,
профессор кафедры физики Вятского
государственного университета, г. Киров.

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Чувашский государственный
университет им. И.Н. Ульянова», г. Чебоксары

Защита состоится «13» июня 2012г. в 13:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский технологический университет» по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского национального исследовательского технологического
университета.

*Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направить по адресу: 420015,
Казань, ул. К. Маркса, д.68, КНИТУ, диссертационный совет*

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ

Автореферат разослан «18» мая 2012 г.



0000790738

Ученый секретарь,
диссертационного совета

Черезова

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ*

Актуальность проблемы. В настоящее время мировое производство полиуретанов (ПУ), насчитывающее 13 млн. т. в год, является интенсивно развивающейся отраслью, с ежегодным 5%-ым приростом. Современное производство позволяет получать монолитные и микроячеистые, эластичные, жесткие и полужесткие ПУ. Однако среди известных ПУ наиболее интенсивно развивается промышленность производства пенополиуретанов (ППУ), несмотря на то, что их производство связано с большим количеством энергетических, материальных и трудовых затрат. В этой связи интенсификация процесса получения ППУ, является актуальной задачей.

В тоже время из существующих областей химии высоких энергий значительное развитие получила звукохимия, изучающая химические реакции, возникающие под действием акустических колебаний в среде. Волновое воздействие в ряде случаев позволяют сократить время процесса, создать более мягкие условия его протекания, повысить уровень потребительских показателей. Вот почему, целесообразным следует считать акустическое воздействие (АВ) на ПУ. Основополагающие работы в области звукохимии проведены М.А. Маргулисом, Б.Г. Новицким, а в области олигомеров В.Г. Хозиным. Однако в большинстве случаев эти работы посвящены воздействию ультразвука на протекание химических процессов, а эффект, связанный с акустическим воздействием, объясняется кавитацией. Диссертационная работа выполнена по заданию Министерства образования РФ «Проведение в 2005-2010 гг. научных исследований по тематическому плану НИР п.1.5.01», плану НИОКР АН РТ № 07-7.1-183 / 2003-2005гг. «Разработка научно-технологических основ акустического воздействия на структуру и реакционную способность полиэфиров, выпускаемых ОАО «Нижекамскнефтехим» и ОАО «Казанский завод СК» с целью интенсификации процесса получения полиуретанов» и в соответствии с ФЦП, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», П-478, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России 2007-2012гг.» по теме «Развитие центра коллективного пользования научного оборудования в области получения и исследования наночастиц, оксидов металлов, металлов и полимеров с заданным химическим составом и формой» Шифр «2009-075.2-00-08-003», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы, по мероприятию 1.2.1 «Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук» ГК П-729 от 20.05.2010, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы № 16.740.11.0503.

* В руководстве работы принимал участие д.т.н. Мингалеев Н.З.

Целью диссертационной работы является интенсификация процесса получения ППУ с помощью низкочастотного АВ на гидроксилсодержащую составляющую полимера.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ влияния условий АВ в низкочастотном интервале (0,03 до 20 кГц) на поведение обрабатываемых соединений и оптимизация параметров обработки.
2. Изыскание взаимосвязи строения надмолекулярной структуры акустически обработанных сырьевых компонентов для получения пенополиуретанов с изменением их физических и химических параметров, а также физико-механических показателей материалов на их основе.
3. Исследование влияния АВ в зависимости от времени обработки на физические и химические свойства простых полиэфиров и компонентов на их основе, используемых для синтеза полиуретанов.
4. Анализ влияния АВ на технологические и физико-механические показатели ППУ
5. Усовершенствование технологии получения ППУ с использованием АВ.

Научная новизна работы состоит в выявлении эффекта низкочастотного АВ на гидроксилсодержащую составляющую ППУ, выражающегося в трансформации их ассоциативной структуры позволяющего направлено влиять на свойства обрабатываемого объекта.

- Для широкого ряда простых полиэфиров, являющихся сырьем для получения пенополиуретанов, обнаружена оптимальная «резонансная» частота 6-9 кГц, при которой акустическая обработка их вызывает изменение физических показателей, таких как вязкость, плотность, и поверхностное натяжение.

- Обнаружена зависимость вязкости простых полиэфиров - полиоксипропиленгликолей от времени акустической обработки 10-20 минут, приводящая к формированию пространственной упорядоченности ассоциатов – заготовок оптимальной структуры пенополиуретанов на их основе, подтвержденная с помощью тепловизометрии.

- Выявлена причинно-следственная связь строения надмолекулярной структуры акустически обработанных исходных гидроксилсодержащих компонентов пенополиуретанов с изменением их физических и химических свойств, а также физико-механических показателей и технологических параметров переработки материалов на их основе. Эта связь заключается в формировании пространственной упорядоченности ассоциатов, образованных водородными связями, которые являются фиксированной заготовкой, играющей роль матрицы при создании в соответствующих условиях материала заданной структуры.

Практическая значимость работы заключается в создании технологий получения ППУ с применением АВ при частоте 6-9 кГц и времени 10-20 минут, а также их апробировании и введении в производственных условиях, что позволяет получать экономичные изделия с оптимальным комплексом прочностных и технологических показателей. Результаты

работы апробированы с положительным эффектом при изготовлении блочных ППУ на ОАО «Декафом», г. Нижнекамск, на ООО «Корунд», г. Зеленодольск при изготовлении жестких ППУ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях: «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003 г.); 10 конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология» (Москва, 2003г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003г.); международной конференции IRC'04 (Москва, 2004г.); третьей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2004» (Москва, 2004г.); IV Республиканской школе студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» (Казань, 2004г.); 38-39 региональных научных студенческих конференциях «Наука. Знание. Творчество» (Чебоксары, 2004 - 2005гг.); Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности» (Уфа, 2004г.); межрегиональной научно-практической конференции «Инновационные процессы в области образования науки и производств» (Нижнекамск, 2004г.); «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2005г.); 11 международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, свойства и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2005г.); IX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2005» (Одесса, 2005г.); VII международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005» (Нижнекамск, 2005г.); II Российской конференции «Актуальные вопросы нефтехимии» (Уфа, 2005г.); II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (С.-Петербург, 2006г.); семинарах и научных сессиях Казанского государственного технологического университета 2001 - 2006 гг.; пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2010» (Москва, 2010г.); Всероссийской рабочей химической конференции «Бутлеровское наследие-2011» (Казань 2011г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград 2011г.); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций» (Казань 2011г.); Научной школы с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2011г.); IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2011» (Казань 2011г.).

Публикации. Основные результаты исследований и практической реализации опубликованы в 7 статьях, в том числе в журналах, рекомендуемых ВАК и 16 материалов конференций и 16 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 130 страницах и состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, состоящего из

131 наименований, 1 приложения. Работа иллюстрирована 36 рисунками и содержит 14 таблиц.

Содержание работы

В первой главе приведен обзор периодической и патентной литературы, представляющий собой систематизированное описание современного представления о влиянии АВ на тепловые, массообменные и химические процессы, используемые в химических технологиях. Особое внимание уделено влиянию АВ на олигомерные системы, в частности ПУ и полиэпоксиды. Также описаны основные процессы получения ПУ и ППУ. Анализ литературного материала позволил сформулировать основные цели диссертационной работы.

Во второй главе описаны промышленные материалы для получения и переработки ПУ на основе полиоксидилен- и полиоксидиленпропиленгликолей (Лапролы 3003, 3603, 4503, 5003), компонент А жестких и эластичных ППУ на основе вышеописанных Лапролов, форполимер на основе полиоксидтетраметилгликоля и 2,4-толуиленидиизоцианата (2,4-ТДИ) - СКУ-ПФЛ-100 и компаунды на его основе. В работе использовались химический, ИК-, и ЯМР ^1H спектроскопические, тепловизионный, вискозиметрический методы. Физико-механические показатели ПУ определялись в соответствии с ГОСТ. Тепловизионные снимки снимались с помощью модифицированного термографа ИРТИС-2000. Описано устройство и действие установки АВ.

В третьей главе исследовалось влияние АВ на полиоксидилен- и полиоксидиленпропиленгликоли с точки зрения трансформации их надмолекулярной структуры. Проводилось сравнение с низкочастотным АВ на сложные ПЭ полиэтиленгликольадипинат (ПЭА) и полиэтиленбутиленгликольадипинат (ПЭБА).

Интервал частот обработки лабораторного комплекса на базе стандартного прибора фирмы РОБОТРОН (Рис. 1) составлял от 0,03 до 20 кГц. Время обработки подбиралось экспериментально, интенсивность звукового потока (I) равна $\sim 2,55 \text{ Вт/см}^2$. Испытания свойств обработанных веществ производилось непосредственно после обработки.

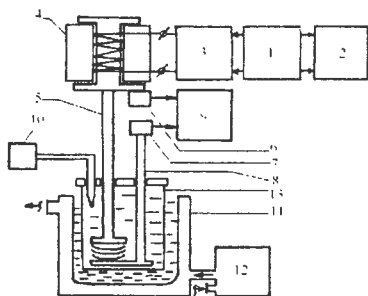


Рис. 1 Схема установки АВ

- 1 - звуковой генератор; 2 - частотомер;
- 3 - усилитель низкой частоты;
- 4 - электродинамическая головка;
- 5 - задатчик входного сигнала;
- 6 - датчик входного сигнала;
- 7 - датчик выходного сигнала;
- 8 - приемник колебаний;
- 9 - двулучевой осциллограф;
- 10 - термopapa;
- 11 - термостатирующая ювета;
- 12 - ультратермостат;
- 13 - измерительная ювета с крышкой.

Установка дает возможность плавно регулировать частоту АВ. Синусоидальный вид кривых и амплитуды выходного и входного сигналов на двулучевом осциллографе, измеренные в mV, практически идентичны и накладываются друг на друга (Рис. 2).

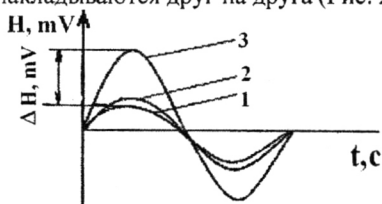


Рис.2 Вид сигналов при АВ:

1 - выходной; 2-входной;
3 - резонансный.

При определенных частотах исследуемая система входит в резонанс, давая на экране осциллографа резкий скачок величины амплитуды.

Фиксировалась разность амплитуд входного и выходного сигналов (ΔH), которая и являлась мерой оценки влияния АВ, выраженного в mV.

Ранее в работах Ягнова В.В. и Зиннурова З.Г. было установлено, что зависимость вязкости от времени АВ ПЭА имеет экстремум в области 15-20 минут, что связано с формированием ассоциатов, образованных за счет водородных взаимодействий. При этом происходит ускорение процесса взаимодействия с 2,4-толуиленизодиоцианатом. С увеличением времени обработки до определенного предела скорость процесса растет за счёт формирования ассоциативных образований пространственной упорядоченности, благоприятной для их взаимодействия с диизоцианатом. Вновь образованные ассоциаты влияют на порядок построения пространственной сетки полимера, что выражается в увеличении (до 90%) прочностных свойств ПУ. Для доказательства образования более упорядоченных структур нами был использован метод тепловизионной (Рис. 3).

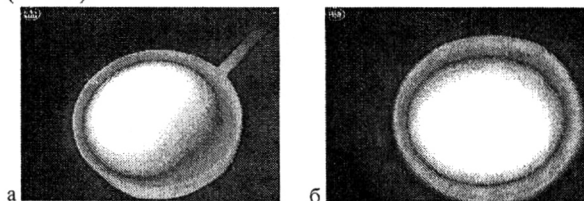


Рис. 3. - Термограмма ПЭА (а) до АВ; (б) после АВ, t-20мин, T-65°C

В случае АВ распределение ассоциатов в ПЭА более упорядоченно, а их средние размеры по сравнению с исходным увеличиваются (Табл. 1).

Таблица 1. – Среднее количество ассоциатов определенное тепловизионным методом

Среднее количество ассоциатов	ПЭА	
	Без АВ	С АВ
Однократных	6078	2700
Двукратных	1061	1315

Для уточнения характера предполагаемого ассоциативного

поведения ПЭ были проведены измерения их ядерных магнитно-релаксационных параметров на ядрах ^1H на частоте 18 МГц (Табл. 2).

Таблица 2 – ЯМР ^1H параметры до и после АВ ПЭ (поперечные времена релаксации T_{21} и населенности (моль) соответствующих компонент P_{21})

ПЭ	Методика измерения				
	ССИ	КПМГ			
		T_{21} , мс	T_{22} , мс	P_{21} , %	P_{22} , %
ПЭА до АВ	0,57* мс	64,2	1,0	98,2	1,8
ПЭА после АВ	0,50* мс	54,9	2,4	98,2	1,8
ПЭБА до АВ	0,33* мс	58,3	2,6*	95,3	4,7
ПЭБА после АВ	0,24* мс	63,4	13,1**/3,4*	92,2	3,2**/4,6

* - неэкспоненциальный (по форме) релаксационный сигнал, для которого время релаксации определяется по изменению его амплитуды в e раз;

** - третья (промежуточная) компонента;

ССИ – спад свободной индукции после 90° -ного импульса;

КПМГ – метод Карра-Парселла-Мейбума-Джилла

Форма ССИ во всех случаях неэкспоненциальная, т.е. включает в себя от 2 (у исходного ПЭА) до 3-4 (у остальных образцов) точек перегиба (Рис. 4-7). Значения T_{21} и P_{21} , а также вид начальных участков спадов намагниченности у ПЭ может соответствовать релаксации концевых фрагментов олигомеров (ОН-групп) (Рис.8).

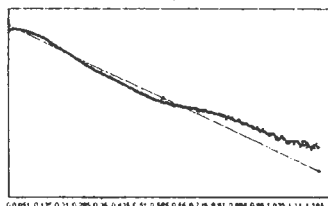


Рис. 4. Кривая ССИ спектра ЯМР ^1H ПЭБА без АВ

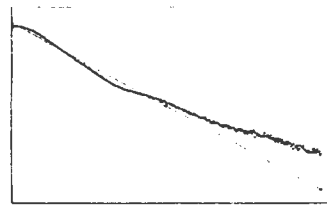


Рис. 5. Кривая ССИ спектра ЯМР ^1H с АВ ПЭБА

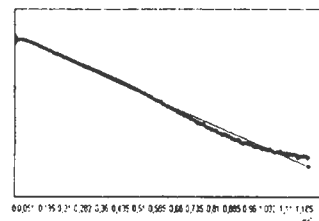


Рис. 6. Кривая ССИ спектра ЯМР ^1H ПЭА без АВ

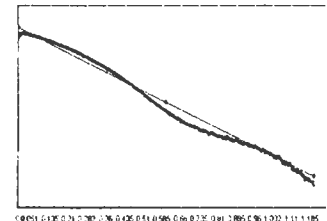
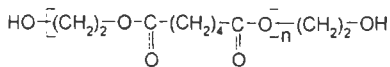
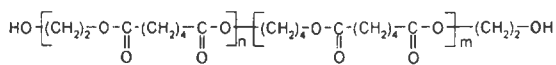


Рис. 7. Кривая ССИ спектра ЯМР ^1H с АВ ПЭА



- 1

Рис.8. Структура 1 - ПЭА
и 2 - ПЭБА



- 2

ОН-группы или протонируют атомы кислорода, или участвуют во взаимном протонном обмене, причем интенсивность обоих процессов, судя по соотношению T_{22}/T_{21} (ССИ) и форме ССИ, заметно выше у ПЭБА. Длинная компонента спада намагниченности соответствует релаксации основной (скелетной) части молекулы полиэфира.

Исследования проводились при 65 °С, приближённым к условиям АВ ПЭ при получении ПУ. Можно предположить, что при 65°С скелетная часть макромолекул менее равномерно упакована у ПЭБА и, одновременно, она же в меньшей степени подвержена дальнейшему АВ.

Действительно ПЭБА получен с использованием смеси гликолей – этиленгликоля (ЭГ) и бутиленгликоля (БГ) в мольном соотношении 80:20, по сравнению с ПЭА, где для получения ПЭ использовался только ЭГ. Поэтому скелетная часть молекулы ПЭБА менее регулярна, что и отражается на виде кривых ССИ и данных T_{21} и R_{21} .

Соответственно ПЭА и ПЭБА различаются по величине и характеру изменений в механизмах движения концевых фрагментов, в том числе после АВ. Для ПЭА большее значение имеет уменьшение степени ассоциации ОН-групп и частоты протонного обмена, а для ПЭБА - значительное увеличение свободного объема и, соответственно, интенсивности и асимметрии движущихся концевых фрагментов.

Новые данные позволили объяснить характер изменения степени ассоциации ПЭ под действием АВ, отражающееся на их вязкости. Действительно, изменение η при АВ происходит в большей степени для ПЭБА, нежели для ПЭА (Рис. 9). При меньшей начальной η ПЭБА её нарастание при АВ происходит интенсивнее и её разница по сравнению с исходной в точке максимума для ПЭБА составляет 371 сПз по сравнению с 192 сПз для ПЭА.

В обоих случаях наблюдаемые структурно-динамические особенности поведения ПЭА и ПЭБА обусловлены, прежде всего, наличием ассоциативной структуры у соответствующего макромолекулярного ансамбля, который меняется под воздействием АВ в зависимости от конформационных возможностей ПЭ (Рис. 10).

Времена жизни ассоциатов ПЭ при 65°С не превышают 0,5 мс и выше в несколько раз для ПЭА по сравнению с ПЭБА. Сравнение данных ЯМР-исследований полиэфиров с их реакционной способностью по отношению к 2,4-ТДИ объясняет ускорение взаимодействия ПЭБА с 2,4-ТДИ.

Логично, что большая степень ассоциации у ПЭБА приводит к росту скорости его взаимодействия с 2,4-ТДИ, поскольку концентрация реакционноспособных ОН - групп в ассоциатах по Альфред А. Берлину в единице объема увеличена. Закономерно предположить, что заготовки ассоциатов, возникших под действием АВ, будут формировать структуру ПУ на их основе и, соответственно, их показатели.

Таким образом, данные ЯМР ^1H – исследований коррелируют с представлениями о трансформации ассоциативной структуры сложных полиэфиров под воздействием АВ, полученные методом ИКС.

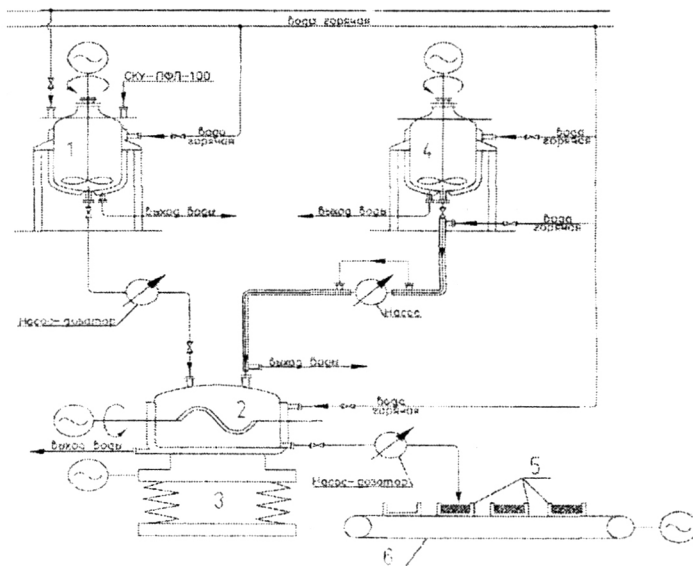


Рис. 13. Технологическая схема получения ПУ компаунда

Таблица 3. - Влияние АВ на показатели ПУ компаунда.

Время АВ - 20 мин., частота АВ ~ 4,6 кГц.

Показатели	Без АВ	С АВ
Условная прочность при разрыве, МПа	16,0	20,0
Относительное удлинение, %	675	700
Прочность связи при отслаивании от алюминиевого сплава Д16, кН/м	7-8	8-9

Использование АВ приводит к повышению прочности и адгезионных

свойств компаунда.

Следующим этапом исследований являлось изучение влияния АВ на простые ПЭ - полиолигоэтиленпропиленгликоли – Лапролы - используемые для получения ППУ.

Кривые зависимости ΔH входного и выходного сигналов от частоты АВ имеют ряд максимумов в интервале 2 до 9 кГц (Рис.14-16).

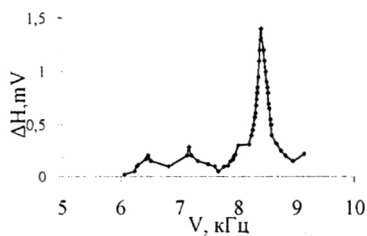


Рис. 14. Зависимость разности амплитуд (ΔH , mV) от частоты (ν , кГц) для Лапрола 3003, mV

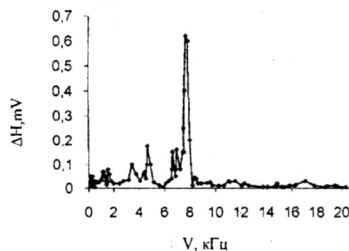


Рис. 15. Зависимость разности амплитуд (ΔH , mV) от частоты (ν , кГц) для Лапрола 3603, mV

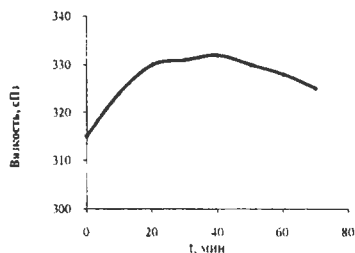
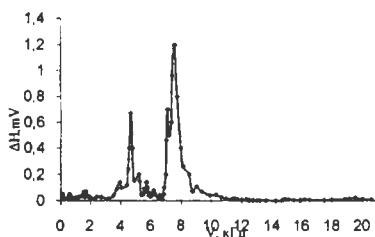


Рис. 16. Зависимость разности амплитуд (ΔH , mV) от частоты (ν , кГц) для Лапрола 4503, mV (t, мин) АВ Лапрола 3603, частота АВ 7,8 кГц

При этом наибольший ΔH для исследуемых Лапролов фиксируется в интервале 7,6-8,4 кГц. При этой резонансной частоте проводилось АВ. Вязкость Лапрола 3603 с ростом времени АВ изменяется незначительно, что не соответствует изменению η низкомолекулярных ГСС, таких как глицерин, ЭГ, диэтиленгликоль, бутиленгликоль и ближе к изменению вязкости полигликолядипинатов (ПЭА, ПЭБА, ПБА) (Рис. 17). Вероятно, простые ПЭ под действием АВ по своему поведению занимают промежуточное положение. Кроме того, степень ассоциации в Лапролах значительно ниже, чем у низкомолекулярных ГСС и у полигликолядипинатов. В случае низкомолекулярных ГСС ассоциаты образуются за счет большого количества протонов и атомов кислорода в единице объема. С другой стороны, в сложных ПЭ степень ассоциации высока за счет присутствия в их молекулах не только кислорода ОН-групп, но и атомов кислорода сложноэфирных фрагментов (Рис. 18).

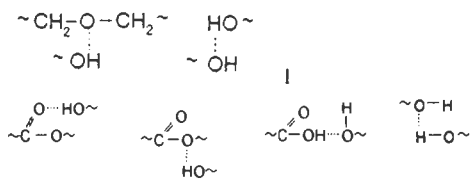


Рис. 18. Возможные водородные связи: 1 - в простых ПЭ, 2 - в сложных ПЭ

В отличие от сложных ПЭ и низкомолекулярных ГСС, в простых ПЭ степень ассоциации существенно ниже, так как количество ОН-групп, участвующих в образовании ассоциатов, не так велико, из-за высокой молекулярной массы Лапролов (3000 - 5000). Кроме того, в их молекуле отсутствуют сложноэфирные группировки (Рис. 18).

АВ простых полиэфиров приводит к трансформации формы и силы ассоциатов, что изменяет такие параметры обрабатываемых объектов, как плотность, поверхностное натяжение (Рис. 19).

Доказательством образования более упорядоченных структур после АВ является получение и обработка тепловизионных снимков (Рис. 20-21). Видно, что характер распределения ассоциатов в простых и сложных ПЭ до и после АВ несколько отличается. В случае АВ распределение ассоциатов в

простых ПЭ более упорядоченно, а их средние размеры увеличиваются, однако в меньшей степени, чем у сложных ПЭ.

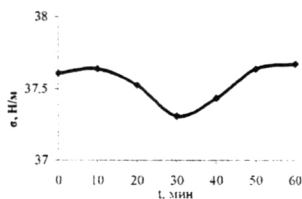


Рис. 19. Зависимость показателя поверхностного натяжения (σ , Н/м) Лапрола 3603 от времени АВ, частота 7,8 кГц

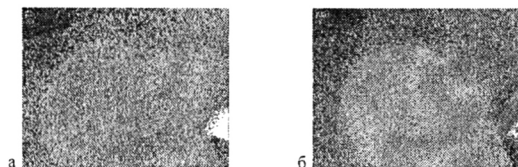


Рис. 20. Термограмма (а) Лапрола 3603 до АВ и (б) Лапрола 3603 после АВ

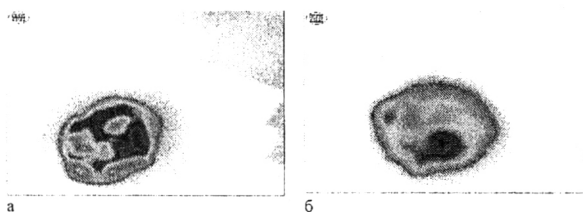


Рис. 21. Термограмма Лапрола 3603 до АВ (а) и после АВ (б) в жидком азоте

Таблица 4. – Среднее количество ассоциатов определенное тепловизионным методом

Среднее количество ассоциатов	Лапрол 3603		ПЭА	
	Без АВ	С АВ	Без АВ	С АВ
Однократных	3707	3801	6078	2700
Двукратных	1012	1026	1061	1315

Таким образом, изучение параметров Лапролов под воздействием АВ независимыми методами: измерением η , ρ и показателя поверхностного натяжения, тепловизионным методом однозначно указывает на изменения в обработанных объектах, связанные с их ассоциативной природой.

Влияние АВ исследовано на простых полиэфирах Лапролах, отличающихся величиной молекулярной массы (Табл. 6).

Отмечена общая закономерность замедления процесса с ростом молекулярной массы полиэфира в ряду 3003<3603<4503. При АВ отмеченная тенденция сохраняется, в то время как скорость реакций, протекающих в процессе получения ППУ, растет. Также АВ приводит к уменьшению плотности ППУ.

Таблица 5. - Характер распределения кратности ассоциатов Лапрола 3603

№ кадра	До АВ, ассоциаты		После АВ, ассоциаты	
	Однократные	Двукратные	Однократные	Двукратные
1	3211	888	3210	868
2	3496	907	3380	929
3	3606	945	3500	1031
4	3729	993	3625	993
5	3664	1033	3817	953
6	3759	1047	3752	1037
7	3824	1001	3896	1030
8	3915	1058	3943	1084
9	3840	1122	3966	1012
10	3873	1046	3929	1054
11	3864	1095	3984	1092
			4008	1067
			3980	1084
			3997	1110
			4039	1047
Максимум	3915	1122	4039	1110
Минимум	3211	888	3210	868
Средний	3707,364	1012,273	3801,733	1026,067

Таблица 6 – Влияние АВ на технологические параметры получения формованных ППУ $\tau_{\text{обр}} - 30$ мин

Объект	v, кг/ц	$\tau_{\text{ст}}, \text{с}$		$\tau_{\text{под}}, \text{с}$		$\rho, \text{кг/м}^3$	
		АВ					
		До	После	До	После	До	После
Лапрол 4503	7,6	45	35	120	89	83,1	74,3
Лапрол 3603	7,8	43	30	112	98	75,2	69,6
Лапрол 3003	8.4	37	25	101	88	69,1	61.4

Ускорение процесса пенообразования при АВ на полиэфире сохраняется и при обработке компонента А, в состав которого входят Лапролы, ПАВы, смесь катализаторов и вода. Так технологические параметры вспенивания как жесткого, так и эластичного ППУ существенно изменяются (Табл. 8). Для жесткого ППУ с увеличением объема обрабатываемого вещества при одном и том же времени АВ параметры вспенивания: время старта ($\tau_{\text{ст}}$) и время подъема ($\tau_{\text{под}}$) несколько уменьшаются, т.е. ускоряется реакция, приводящих к выделению вспенивающего газа CO_2 .

Уменьшение времени подъема с увеличением объема обрабатываемой композиции свидетельствует о более быстром завершении процесса вспенивания. Таким образом, чем больше объем обрабатываемой системы в рамках данного исследования, тем большее воздействие на ускорение процесса вспенивания. Вероятно, такие изменения технологических параметров связано с различным характером распространения звуковой волны, отразившейся от стенок кюветы с испытуемой системы.

Таблица 7. Зависимость времени обработки и объема на технологические параметры жесткого ППУ. (частота АВ 7,8 кГц)

Параметры	Время АВ, мин									
	0	10			20			30		
		Объем, мл								
		50	100	150	50	100	150	50	100	150
$\tau_{ст}, C$	37	30,5	30,5	30,0	31,5	29,7	25	34	28	24
$\tau_{под}, C$	151	155	147	146	148	143	139	142	141	140
$\rho, кг/м^3$	33,6	35,6	32,7	29,0	35,4	26,1	24,9	35,6	27,6	23,9

Таблица 8 - Зависимость времени обработки на технологические параметры жесткого ППУ. (частота АВ 7,8 кГц)

Параметры	Время АВ, мин			
	0	10	20	30
$\tau_{ст}, c$	25	23	27	24
$\tau_{под}, c$	80	75	77	72
$\rho, кг/м^3$	34,4	34,6	36,4	37,2
σ при 10% сжатии, кПа	128	156	112	74

В случае ускорения процесса получения ППУ происходит наложение синусоидальной кривой распространения звуковой волны, в случае уменьшения скорости получения ППУ первоначально генерируемая волна гасится отраженной волной. Однако такое изменение должно происходить до определенных объемов обрабатываемой системы, когда мощность АВ достаточна для обработки всего количества полимера. Кроме того выявилась тенденция уменьшения плотности пены в зависимости от увеличения объема обрабатываемой системы, что объясняется увеличением объема выделившегося углекислого газа.

Таблица 9. Зависимость времени обработки и объема на технологические параметры эластичного формованного ППУ. (частота АВ 8 кГц)

Параметры	Время АВ, мин									
	0	10			20			30		
	Объем, мл									
		50	100	150	50	100	150	50	100	150
$\tau_{ст}, c$	26,5	35,0	24,5	28,0	32,0	22,8	31,0	25,0	24,3	28,0
$\tau_{под}, c$	152	155	150	171	167	166	180	175	143	180
$\rho, кг/м^3$	44,9	25,2	37,4	43,2	35	36,4	45,7	41,7	34,9	45,5

Обращает на себя внимание увеличение прочности пены с одновременным уменьшением плотности при 10 минутах АВ (Табл. 7). Дальнейшее АВ снижает прочность ППУ. Таким образом, оптимальным временем АВ для исследуемых систем следует считать 10 минут. Общий комплекс показателей жесткого ППУ также отличается от необработанного аналога (Табл. 8). При незначительном ускорении процесса вспенивания АВ улучшает прочностные показатели ППУ при сохранении величины плотности на уровне необработанных образцов.

Несколько иная картина влияния времени АВ и объема обрабатываемого вещества на технологические параметры вспенивания

эластичного ППУ (Табл. 9). С ростом времени обработки параметры вспенивания время «старта» и «подъема» практически остаются на одном уровне. Однако в интервале 10-40 минут обработки наметилась тенденция к увеличению плотности пены. Оптимальным с точки зрения получения высокого комплекса показателей является время АВ 10-20 минут, когда при сохранении плотности на уровне необработанного аналога растет прочность (жесткость).

Таблица 10. Зависимость времени обработки на технологические параметры эластичного блочного ППУ. (частота АВ 8 кГц)

Параметры	Время АВ, мин				
	0	10	20	30	40
$\tau_{см}, c$	10	10	10	11	10
$\tau_{под}, c$	64	65	62	62	65
$\rho, кг/м^3$	24.7	24.7	23.9	25.2	26.7
Эластичность по отскоку, %	38	43	32	45	48
Жесткость, кПа	2.9	3.8	3.9	3.9	4.6
Остаточная деформация, %	4.3	5.0	5.2	5.3	4.4

Таким образом, оптимальным временем обработки полиэфирной составляющей как жестких, так и эластичных ППУ следует считать 10 -20 минут при частоте 6-9 кГц в зависимости от типа исходного полиэфира, используемого для получения компонента А.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема получения блочного ППУ с использованием АВ представлена на рисунке 22.

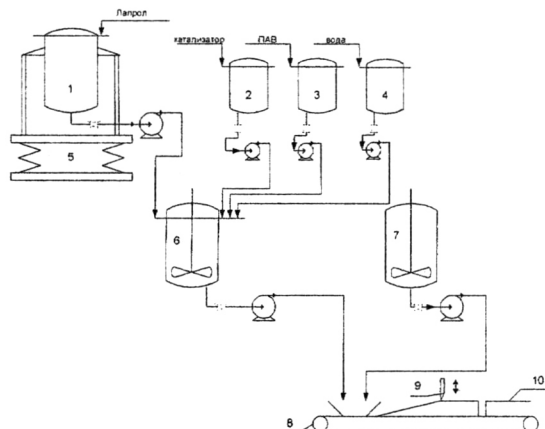


Рис. 22 Технологическая схема получения вспененного пенополиуретанового материала, наполненного гетерогенным наполнителем с использованием АВ: 1 - резервуар с Лапролом; 2 - резервуар с канализатором; 3 - резервуар с ПАВ; 4 - бункер для сыпучего ингредиента; 5 – вибростенд; 6 - аппарат для приготовления компонента «А»; 7 - аппарат для приготовления

компонента «Б»; 8 - литьевой агрегат; 9 – нож; 10 – ППУ

Технологии с применением АВ апробированы с положительным эффектом в производстве изделий в качестве крепящего компаунда на ФКП НИИХП г. Казань, а также композициях на ОАО «Декафом», г. Нижнекамск при изготовлении блочного ППУ, на ООО «Корунд» г. Зеленодольск при изготовлении жестких ППУ.

ВЫВОДЫ

1. Выявлен и обоснован эффект акустической обработки простых полиэфиров, используемых для получения пенополиуретанов, выражающийся в изменении их физических показателей: вязкости, плотности, показателей преломления, поверхностного напряжения, что вызвано трансформацией ассоциативных структур, оцененных с помощью ИК-, ЯМР ^1H , и тепловизометрии. Наибольший отклик на акустическую обработку наблюдается в интервале 6 - 9 кГц
2. Показано, что зависимость разности амплитуд от частоты акустической обработки простых полиэфиров, продуктов их взаимодействия с 2,4толуилендиизоцианатом, в интервале частот от 0,03 до 20 кГц характеризуется множественными экстремумами. При этом наибольший «резонансный» максимум для простых полиэфиров наблюдается при 6 - 9 кГц. Для олигомеров на основе полиокситетраметилэгликоля и диизоцианата этот параметр лежит в области 4,6 кГц.
3. Зависимость вязкости простых полиэфиров от времени акустической обработки имеет экстремум в области 15-20 минут, что связано с формированием ассоциатов, образованных за счет водородных взаимодействий. Последнее подтверждено с помощью ИК- и ЯМР ^1H – спектроскопии, тепловизометрии. Дальнейшая акустическая обработка приводит к разрушению образовавшихся ассоциатов и, как следствие, падению вязкости с формированием качественно новых ассоциатов.
4. Методом ЯМР ^1H сложных полиэфиров выявлена причинно-следственная связь большей степени изменения вязкости и реакционной способности при акустической обработке ПЭА, нежели ПЭБА. Времена жизни ассоциатов полиэфиров при 65 $^{\circ}\text{C}$ не превышают 0,5 мс и выше в несколько раз для полиэтиленгликольадипината по сравнению с полиэтиленбутиленгликольадипинатом.
5. Акустическая обработка как простых полиэфиров, так и гидроксилсодержащей составляющей на их основе приводит к улучшению технологических параметров вспенивания: времени старта и подъема ППУ, его плотность уменьшается при одновременном сохранении комплекса физико-механических показателей.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций

1. Галиуллин, А.Ф. Полиуретаны, полученные на основе олигоэфиров, подвергшихся акустическому воздействию / Н.З. Мингалиев, З.Г. Зиннуров, Л.Е. Костина, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Каучук и резина, 2006. № 4, - С. 69-73.
2. Галиуллин, А.Ф. Изменения в структуре сложных полиэфиров под действием акустического воздействия / Н. З. Мингалиев, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета, 2006. № 1. - С. 38-39.
3. Галиуллин, А.Ф. К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 1 / Н.З. Мингалиев, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета, 2006. - № 1. - С.-153-156.
4. Галиуллин, А.Ф. К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 2 / Н.З. Мингалиев, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета, 2006. - № 1. - С.-328-332.
5. Галиуллин, А.Ф. К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 3 / Н.З. Мингалиев, З.Г. Зиннуров, Л.Е. Костина, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета, 2006. - № 1. - С. 332-337.
6. Галиуллин, А.Ф. Низкочастотная акустическая обработка полиольного компонента полиуретанов / А.Ф. Галиуллин, Н.З. Мингалиев, В.В. Янов, З.Г. Зиннуров, П.П. Суханов, Б.Н. Иванов, Л.А. Зенитова // материал Всероссийской рабочей химической конференции «Бутлеровское наследие-2011». Казань, 2011. Т 24. – С. 83-95.
7. Галиуллин, А.Ф. Выбор методов физических воздействий на отвердитель полиуретановой композиции / А.Ф. Галиуллин, Е.А. Тихонова, И.В. Юсупов, Л.А. Зенитова, Т.А. Маметьева, Ю.М. Михайлов // Вестник Казанского технологического университета, – 2011. - № 17. – С. 88-94.

Материалы и тезисы докладов

1. Галиуллин, А.Ф. Влияние акустической обработки на свойства полиоксипропиленгликолей / А. Ф. Галиуллин, Л.Е. Костина, З. Г. Зиннуров // Материалы 11-ой Международной конференции студентов и аспирантов «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань, 2005. - С. 85.
2. Галиуллин, А.Ф. Изучение реакционной способности полигликольадипинатов, подвергшихся акустической обработке/ Л.Е. Костина, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Н.З. Мингалиев, Л.А. Зенитова // Материалы VII

Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия –2005», Нижнекамск 2005. - С. 199-200.

3. Галиуллин, А.Ф. Структурные изменения в полиоксипропиленгликолях под действием акустической обработки / А.Ф. Галиуллин, З.Г. Зиннуров, Н.З. Мингалеев, Л.А. Зенитова // Тезисы докладов II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2006. часть 3, - С. 110.

4. Галиуллин, А.Ф. Исследование влияния акустической обработки полиолов методом УФ-спектроскопии / А. Ф. Галиуллин, З. Г. Зиннуров, Л. А. Зенитова // Тезисы докладов III Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург, 2007. - С. 81.

5. Галиуллин, А.Ф. Низкочастотное акустическое воздействие на гидроксилсоставляющую литьевых полиуретанов// Н.З. Мингалеев, Л.А. Зенитова, А.Ф. Галиуллин / Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Достижения и перспективы химической науки, Москва.- 2007.- С. 277.

6. Галиуллин, А.Ф. Акустическая обработка простых полиэфиров // А.Ф. Галиуллин Н.З., Мингалеев, Л.А Зенитова. / Тезисы докладов Международного конгресса молодых ученых –2007 им. Д.И. Менделеева, Москва - 2007. С. 375.

7. Галиуллин, А.Ф. Низкочастотная акустическая обработка полиольного компонента полиуретанов / Н.З. Мингалеев, Л.А. Зенитова, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин // Тезисы докладов Четвертой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» 2007. Том 3. - С. 75.

8. Галиуллин, А.Ф. Акустическая обработка простых полиэфиров / А.Ф. Галиуллин Н.З. Мингалеев, Л.А Зенитова. // Материалы научной студенческой конференции Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова «Наука. Знание. Творчество», Чебоксары 2007, С. 269-271

9. Галиуллин, А.Ф. Акустическая обработка простых полиэфиров / А.Ф. Галиуллин, Н.З. Мингалеев, Л.А Зенитова. // Материалы республиканской научной студенческой конференции «Жить в 21 веке.» КГТУ, Казань 2007, С. 269-271

10. Галиуллин, А.Ф. ЯМР – исследования акустически обработанных сложных полиэфиров / А.Ф. Галиуллин, Н.З Мингалеев, П.П. Суханов, Л.А Зенитова // Четвертая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», посвященная шестидесятилетию Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург 2008, - С. 82.

11. Галиуллин, А.Ф. ЯМР – исследования акустически обработанных сложных полиэфиров / А.Ф. Галиуллин, Н.З Мингалеев, П.П. Суханов, Л.А Зенитова // Тезисы докладов 12-ой Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». Казань, 2008. - С. 31.

12. Галиуллин, А.Ф. Исследование формирования ассоциатов в полиэфирах под действием низкочастотной акустической обработки методом тепловизиометрии / Материалы V Всероссийской Каргинской конференции // Н.З. Мингалеев, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова. Москва 2010, С1-609.
13. Галиуллин А.Ф. Формирование ассоциатов в полиэфирах под действием акустической обработки / А.Ф. Галиуллин, Н.З. Мингалеев, Л.А. Зенитова // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград: ИУНЛГТУ, 2011. – Т.2 (химия и технология материалов, включая наноматериалы). – С. 236.
14. Галиуллин, А.Ф. Физическое воздействие на отвердитель полиуретанового компаунда / Е.А. Тихонова, А.Ф. Галиуллин, Т.А. Маметьева, И.В. Юсупов, Л.А. Зенитова // Сборник материалов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». Казань, 2011. С. 189.
15. Галиуллин, А.Ф. Интенсификация процесса получения наполненных пенополиуретанов с помощью акустической обработки / А.Ф. Галиуллин, И.И. Закирова, Л.А. Зенитова, Н.З. Мингалеев // Сборник материалов научной школы с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах». Казань, 2011. – С. 46-47.
16. Галиуллин, А.Ф. Использование низкочастотной акустической обработки при наполнении олигомерного гидроксилсодержащего компонента пенополиуретанов / А.Ф. Галиуллин, И.И. Закирова, Л.А. Зенитова, Н.З. Мингалеев // Олигомеры – 2011: сборник трудов IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, Казань, 2011. Том 2. – С.120.

Соискатель



А.Ф. Галиуллин

Заказ № 105

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ

420015, г. Казань, К. Маркса, 68